

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

36/68 (C) Derwent

AN - 1996-502751 [50]

XA - C1996-157422

TI - Prepn. of **polyurethane resin** for protective transparent base material - by **reacting raw material contg. poly:ol, poly:isocyanate, and polyoxyethylene glycol mono-alkyl ether** and polyoxyalkylene chain-contg. polysiloxane type surfactants.

DC - A25 G02

PA - (ASAG) ASAHI GLASS CO LTD

- (COMP) SAINT-GOBAIN VITRAGE INT

NP - 1

NC - 1

PN - JP08259657 A 19961008 DW1996-50 C08G-018/48 8p *

AP: 1995JP-0061060 19950320

PR - 1995JP-0061060 19950320

AB - JP08259657 A

Prepn. of polyurethane (PU) resin comprises reacting raw material consisting of polyol component, polyisocyanate component, (a) polyoxyethylene glycol monoalkylether type surfactant and (b) polyoxyalkylene chain-contg. polysiloxane type surfactant.

- USE - The PU resin is used for protecting a transparent base material.

- ADVANTAGE - The PU resin has good anti-clouding properties. (Dwg.0/1)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259657

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/48	ND Z		C 0 8 G 18/48	ND Z
18/61	NEM		18/61	NEM
C 0 8 L 71/02	L Q E		C 0 8 L 71/02	L Q E
75/04	NG J		75/04	NG J
83/04	LRM		83/04	LRM
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)				

(21)出願番号 特願平7-61060

(22)出願日 平成7年(1995)3月20日

(71)出願人 590001119

サン-ゴバン ビトラージュ

フランス国, 92400 クールブボワ, アベ

ニュー ダルザス, 18, レ ミロワール

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 近藤 聡

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社 中央研究所内

(72)発明者 渡辺 広行

愛知県知多郡武豊町字旭1番地 旭硝子株

式会社 愛知工場内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 ポリウレタン樹脂の製造方法

(57)【要約】

【目的】透明基材の表面保護に適した防曇効果に優れたポリウレタン樹脂の製造。

【構成】ポリオール成分、ポリイソシアネート成分、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル系界面活性剤およびポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサン系界面活性剤からなる原料混合物よりポリウレタン樹脂を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール成分とポリイソシアネート成分を含む原料混合物より透明なポリウレタン樹脂を製造する方法であって、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル系界面活性剤およびポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサン系界面活性剤を含む原料混合物を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。

【請求項2】 ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル系界面活性剤の平均分子量が250～1700である請求項1の製造方法。

【請求項3】 ポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサン系界面活性剤の平均分子量が500～2000である、請求項1または2の製造方法。

【請求項4】 ポリオール成分がポリエステルポリオールおよび／またはポリオキシアルキレンポリオールである、請求項1～3のいずれかの製造方法。

【請求項5】 ポリオキシアルキレンポリオールが親水性の高いポリオキシアルキレンポリオールである、請求項4の製造方法。

【請求項6】 親水性の高いポリオキシアルキレンポリオールが、ポリオキシエチレン基を含有するポリオキシアルキレンポリオールである、請求項5の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は防曇性に優れる透明基材保護用の透明なポリウレタン樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明基材の防曇処理についてこれまで様々な試みがされているが、耐擦傷性等の表面性能とバランスのとれた処理法は確立されていない。一方、従来からガラスの飛散防止などに透明なポリウレタン樹脂製シートを貼ったり、直接基材の上にコートするなどが試みられ、いくつかの場合において効果を発揮している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、ポリウレタン樹脂の表面は通常ガラス表面に比べて、疎水性であり、水に濡れにくい。このため多湿雰囲気下に曝されると結露しやすく視認性を損ないやすい。そこで、ポリウレタン樹脂の膜自体を親水化したり、界面活性剤を練り込むなどして防曇性を向上させる試みがされてきたが、膜自体を親水化すると膜強度が低下し、汚れやすくなり、かつ、耐久性が損なわれる傾向にある。

【0004】 また、界面活性剤を練り込んだ場合、この界面活性剤が多湿雰囲気下で樹脂表面にブリードアウトして表面を汚染してしまう問題が認められている。このため、ポリウレタン樹脂の透明性および飛散防止能や耐擦傷性と防曇性を両立させることは困難な問題であった。本発明の目的は、従来技術が有していた前述の欠点を解消するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分を含む原料混合物より透明なポリウレタン樹脂を製造する方法であって、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル系界面活性剤およびポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサン系界面活性剤を含む原料混合物を用いることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法である。

【0006】 本発明の特徴は、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル系界面活性剤と、ポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサン系界面活性剤を使用することである。

【0007】 ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル系界面活性剤としては、平均分子量が250～1700であることが好ましい。ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル系界面活性剤は下記式(1)で示されるものが好ましい。なお、式(1)において、Rは炭素数1～35のアルキル基を、sは1以上の整数を示す。

【0008】

$$R-O-(C_2H_4O)_sH \quad \cdots (1)$$

【0009】 Rは炭素数が35を超えるアルキル基であると、ポリウレタン樹脂との相溶性が極端に低下し、ブリードアウトが激しくなるので好ましくない。炭素数10～20のアルキル基であることが好ましい。また直鎖状のアルキル基であることが特に好ましい。sは3～30であることが好ましい。sが30を超えるとポリウレタン樹脂全体が親水化されすぎ、高温度下に曝された際にポリウレタン樹脂が白化するので好ましくない。ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル系界面活性剤は原料混合物中5～12重量%であることが好ましい。

【0010】 本発明におけるポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサン系界面活性剤は直鎖状または分岐状のポリジオルガノシロキサン系化合物であることが好ましい。ポリジオルガノシロキサンの代表例はポリジメチルシロキサンであり、そのメチル基の一部または全部がポリオキシアルキレン鎖に置換された構造のものが好ましい。

【0011】 ポリオキシアルキレン鎖としては、例えばポリオキシエチレン鎖、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシテトラメチレン鎖、ポリ(オキシエチレンオキシプロピレン)鎖などがある。

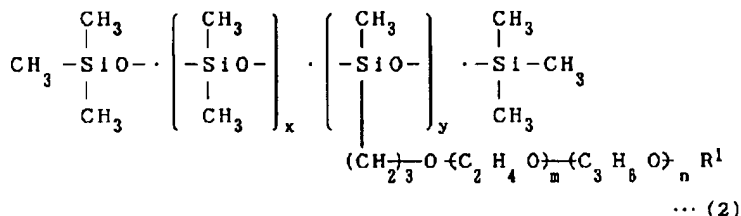
【0012】 ポリオキシアルキレン鎖の末端は水酸基やカルボキシル基、アルキルオキシ基、アシルオキシ基などであることが好ましい。特にアルキルオキシ基、アシルオキシ基などの反応性のない基であることが好ましい。

【0013】 該オキシアルキレン鎖は通常ジメチレン基やトリメチレン基などのアルキレン基を介してケイ素原

3

子と結合しているが、これに限定されない。

【0014】本発明のポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサンは下記式(2)で示されることが特に好ましい。なお、式(2)において、xは0~10の整数を、yは1~10の整数を、mは4~40の整数を、nは0~20の整数を、R¹は炭素数1~20のアルキル基を示す。



4

*ル基を示す。ただし、式(2)はブロック共重合体のみを示すものではなく、ジメチルシロキシ単位とポリオキシアルキレン鎖含有シロキシ単位がランダムに共重合した共重合体も示す。

【0015】

【化1】

【0016】式(2)中のxは0~5の整数、yは1~5の整数、mは4~40の整数、nは0~5の整数、R¹はメチル基で示されるものが特に好ましい。x、y、nが5を超えるとポリウレタン樹脂との相溶性が低下し、ポリウレタン樹脂が白化する。またmについては広い範囲でポリウレタン樹脂との相溶化が可能である。

【0017】原料混合物中のポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサン系界面活性剤の含有量は1~10重量%であることが好ましい。1重量%未満では防曇効果が不十分であり、10重量%を超えると過度にブリードアウトし、表面がべとつき、実用上好ましくない。

【0018】ポリオール成分としては、ポリエステルポリオールおよび/またはポリオキシアルキレンポリオールが好ましい。ポリエステルポリオールには、多価カルボン酸と多価アルコールとの反応物や、開始剤の存在下環状エステルを開環重合して得られるもの等がある。

【0019】多価カルボン酸としては、アジピン酸、フタル酸等がある。多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等がある。環状エステルには、カプロラクトン等のラクトン類がある。

【0020】ポリエステルポリオールの官能基数は2以上、場合によっては2を超えることが好ましい。したがって、環状エステルを開環重合して得られるポリカプロラクトンポリエーテル等のポリエステルポリオールの方が、官能基が2を超えるポリエステルポリオールが得られるので好ましい。

【0021】ポリエステルポリオールの平均水酸基価は110~570であることが好ましい。

【0022】ポリオキシアルキレンポリオールとしては開始剤の存在下環状エーテルを開環重合して得られるものが好ましい。環状エーテルとしてはエチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド、テトラヒドロフランが特に好ましい。官能基数は2以上、場合によっては2を超えることが好ましい。

【0023】ポリオキシアルキレンポリオールとして

は、特に親水性の高いものが特に好ましい。親水性の高いポリオキシアルキレンポリオールとしてはポリオキシエチレン基を含有するポリオキシアルキレンポリオールが挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオールにおけるオキシエチレン基含有量は30重量%以上、特に50重量%以上が好ましい。ポリオキシエチレンポリオールが好ましい。

【0024】ポリオキシアルキレンポリオールの平均水酸基価は110~570、特に110~400が好ましい。

【0025】本発明においては、ポリオール成分がポリエステルポリオールおよびポリオキシアルキレンポリオールの併用であることが好ましい。特にポリエステルポリオールとしてポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルポリオールとしてポリオキシエチレンポリオールが好ましい。またポリオール成分全体として官能基数が2を超えることが好ましい。

【0026】ポリイソシアネート成分としては、無黄変性ポリイソシアネートが好ましい。具体的には、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等がある。

【0027】それらは変性されていてもよく、ピュレット変性、イソシアヌレート変性またはウレタン変性されたものでもよい。ポリイソシアネートは、変性されているものを用いるか、または、ポリオールと反応させてイソシアネート基末端プレポリマーまたは水酸基末端プレポリマーとしたものを用いることが好ましい。

【0028】本発明においては、イソホロンジイソシアネートおよび/またはヘキサメチレンジイソシアネートの一部を、イソホロンジイソシアネートと反応させてイソシアネート基末端プレポリマーまたは水酸基末端プレポリマーとしたものを使用することが好ましい。これは、かぶれ等人体への影響が懸念されるイソシアネートを単体で生産現場で用いるよりも、予め管理された工程でプレポリマー化して用いた方が安全であるからであ

る。また、ピュレット変性またはイソシアヌレート変性された1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの使用が好ましい。

【0029】全遊離イソシアネート基/全遊離水酸基の比は0.9~2.5であることが好ましい。0.9未満では樹脂が脆くなり、2.5を超えるとポリウレタン樹脂表面が硬くなり、耐擦傷性が低下する。そして、膜厚の薄いポリウレタン樹脂を得たい場合はこれらの原料混合物を適当な有機溶媒に溶解したうえで基材に積層することが有効である。

【0030】本発明において透明性、防曇性、防霧性その他の膜物性、特に耐擦傷性、耐汚染性が両立可能になったのは、界面活性剤を2種併用するためである。さらに詳しく述べると、これらの界面活性剤が膜表面に付着した水に部分的または完全に溶け込むことで水の表面エネルギーを低下させ、膜表面に良好な水の膜を形成させる。

【0031】本発明における界面活性剤はブリードアウトしにくい。また、本発明においては2種の界面活性剤を併用するため、初期の防曇性のみならず防曇効果の持続性が達成できる。

【0032】成形法としては、スプレーコート法、ナイフコート法、カレンダー成形法、等が採用できる。特にポリウレタン樹脂の光学的品質の観点、また架橋型樹脂も成形可能であるとの観点から特開平1-56717号公報記載のような反応性キャストリング法で得られるものが最も好ましい。

【0033】本発明によるポリウレタン樹脂は、透明であり、防曇性にすぐれ、自己修復性および耐擦傷性に優れる。よってガラス、透明合成樹脂等の透明基材や鏡に積層して使用することにより、それらを保護し、防曇性、自己修復性および耐擦傷性などを付与できる。防曇性が特に優れるため、ガラス、透明合成樹脂等の透明基材や鏡の用途、または湿気の多い場所などの使用が可能である。

【0034】本発明における透明なポリウレタン樹脂は、予めフィルム状またはシート状に製造し、ガラスの表面部に接着層または粘着層を介して貼付することができる。また、ガラスに直接透明なポリウレタン樹脂の原料混合物を原料を積層し硬化させる（キャストリングする）こともできる。

【0035】必要に応じて透明なポリウレタン樹脂原料混合物中に紫外線吸収剤・酸化防止剤・光安定剤等の安定剤、ウレタン化触媒、伸展剤、着色剤、難燃剤等の添加剤を添加できる。

【0036】また、必要に応じて着色されていてもよ *

$$AF = 100 (S_2 - S_1) / (S_0 - S_1) \cdots (3)$$

【0045】こうして求めた防曇値（AF）を防曇性の尺度とした。なおこの測定には表5の装置を使用した。

【0046】実施例で使用するポリシロキサン系界面活

*く、模様を有してもよい。それはポリウレタン樹脂に直接、着色剤添加または印刷を施しても、着色しても、または模様を有する新たにフィルムをポリウレタン樹脂に接着または積層することもできる。

【0037】

【実施例】以下に本発明を実施例等によって説明するが、本発明はこれらにのみ限定されない。また、部は重量部を示す。なお、実施例で得られるポリウレタンフィルムの機械的、物理的性質を評価するために代表的な性質として、自己修復性、引張強度、引張伸度、光線透過率、テーパー磨耗、耐汚染性、耐湿条件下での添加物のブリードアウトの程度、および防曇性を測定した。各々の評価方法は下記のとおりである。

【0038】自己修復性：荷重をかけた直径15μmのダイヤモンドチップで当該ポリウレタンフィルム樹脂表面をひっかき、23℃で5分以内に生じた傷が消失する最大荷重で表す。傷の消失は目視で行った。自己修復性のない無機ガラスの場合、この方法で約5gの荷重で傷を生じた。

【0039】引張強度、引張伸度、光線透過率、テーパー磨耗：JIS K6301によった。

【0040】耐汚染性：当該ポリウレタンフィルム表面にフェルトペンで印を付け、1時間後にエタノールで拭いたときの印の取れ具合を透過光量の損失分率の比で表した。

【0041】耐ブリードアウト性：40℃・85%の恒温恒湿オープンにサンプルを1週間入れ、その後サンプルのヘイズ値を測定し、添加物のブリードアウトの程度をみた。

【0042】防曇性：サンプルの曇りにくさを定量的に表すために独自の評価装置を考案した。原理としてはサンプルを任意の高湿度状態に曝し、その曝し始めた瞬間からの光線透過率の推移を50秒間にわたり記録する。一方で、通常のガラスを同条件に曝した際の光線透過率の推移も同時に記録する。こうして得られた各光線透過率の推移を表す曲線とベースライン間の面積を求める（以下図1に示す）。

【0043】図1の[A]はガラスの光透過率の推移を示す。斜線の部分の面積をS₁とする。[B]はサンプルの光透過率の推移を示す。斜線の部分の面積をS₂とする。[C]はサンプルが一切曇らないことを想定した場合の光透過率の推移を示す。斜線の部分の面積をS₀とする。防曇値（AF、単位：%）は下記式（3）で示される。

【0044】

【数1】

性剤A~Cは表3に示すポリオキシアルキレン鎖含有ポリシロキサンである。

【0047】ポリオキシエチレングリコールモノアルキ

ルエーテルa~dの構造を表4に示す。ただし、r、tは下記式(4)中の変数を示す。

【0048】

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_r\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_t\text{H} \cdots (4)$

【0049】以下の実施例1~7において、樹脂全重量に対して、0.3重量%のシリコーン系伸展剤(BYK-300)、0.2重量%の光安定剤(MARK LA-7H)、0.2重量%の酸化防止剤(IRGANOX 1010)、および0.3重量%のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(TINUVIN 328)をポリオール混合物に添加した。そして、樹脂全重量に対して、30ppmのジブチル錫ジラウレートポリイソシアネート混合物に添加した。

【0050】[実施例1] 水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール; 11.18部、水酸基価541.4のポリカプロラクトントリオール; 9.70部、ポリシロキサン系界面活性剤A; 7.45部、水酸基価280.5のポリエチレングリコール; 9.93部、およびポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルa; 7.94部、を80℃で3.0時間加熱溶融下攪拌混合し均一なポリオール混合物を得た。

【0051】一方、イソホロンジイソシアネート; 17.88部、および水酸基価541.8のポリカプロラクトントリオール; 8.41部、を80℃で5時間加熱攪拌し、均一なイソシアネート基末端のプレポリマーを得た。

【0052】こうして得られたプレポリマーに、NCO基含量21.3重量%のヌレート変性ヘキサメチレンイソシアネート; 26.82部を加えてポリイソシアネート混合物を得た。

【0053】ポリオール混合物とポリイソシアネート混合物とを連続的に吐出・攪拌混合しながらダイスを用い、連続的に供給される離型処理を施した平滑ポリエチレンテレフタレートフィルム製の基材(厚み0.1mm)の上に均一に膜厚0.3mmで塗工した。

【0054】この液膜は連続重合オープン中で120℃にて40分加熱され重合を本質的に完結させた後、基材フィルムとともに巻取った。得られたロール状2層フィルムを繰り出しながら基材フィルムとポリウレタンフィルムを分離し、防曇性に優れ透明で自己修復性、および耐擦傷性を有するポリウレタンフィルムを得た。

【0055】[実施例2] 実施例1と同様の方法によって以下の組成物となるようにポリウレタンフィルムを製造した。

【0056】(ポリオール混合物) 水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール; 11.61部、水酸基価541.4のポリカプロラクトントリオール; 10.14部、ポリシロキサン系界面活性剤A; 4.97部、水酸基価280.5のポリエチレングリコール; 9.93部、ポリオキシエチレングリコールモノアルキ

ルエーテルa; 7.94部。

【0057】(ポリイソシアネート混合物) イソホロンジイソシアネート; 18.42部、水酸基価541.8のポリカプロラクトントリオール; 8.66部、NCO基含量21.3重量%のヌレート変性ヘキサメチレンイソシアネート; 27.63部。

【0058】[実施例3] 実施例1と同様の方法によって以下の組成物となるようにポリウレタンフィルムを製造した。

【0059】(ポリオール混合物) 水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール; 10.51部、水酸基価541.4のポリカプロラクトントリオール; 8.28部、ポリシロキサン系界面活性剤B; 7.45部、水酸基価187.0のポリエチレングリコール; 9.93部、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルb; 7.94部。

【0060】(ポリイソシアネート混合物) イソホロンジイソシアネート; 18.58部、水酸基価541.8のポリカプロラクトントリオール; 8.74部、NCO基含量21.3%のヌレート変性ヘキサメチレンイソシアネート; 27.87部。

【0061】[実施例4] 実施例1と同様の方法によって以下の組成物となるようにポリウレタンフィルムを製造した。

【0062】(ポリオール混合物) 水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール; 10.84部、水酸基価541.4のポリカプロラクトントリオール; 6.96部、ポリシロキサン系界面活性剤C; 2.98部、水酸基価187.0のポリエチレングリコール; 14.90部、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルc; 7.94部。

【0063】(ポリイソシアネート混合物) イソホロンジイソシアネート; 22.54部、水酸基価541.8のポリカプロラクトントリオール; 10.60部、NCO基含量21.3%のヌレート変性ヘキサメチレンイソシアネート; 22.54部。

【0064】[実施例5] 実施例1と同様の方法によって以下の組成物となるようにポリウレタンフィルムを製造した。

【0065】(ポリオール混合物) 水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール; 11.72部、水酸基価541.4のポリカプロラクトントリオール; 14.28部、ポリシロキサン系界面活性剤C; 2.98部、水酸基価187.0のポリエチレングリコール; 9.93部、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルd; 9.93部。

【0066】(ポリイソシアネート混合物) イソホロンジイソシアネート; 16.99部、水酸基価541.8のポリカプロラクトントリオール; 7.99部、NCO基含量21.3%のヌレート変性ヘキサメチレンイソシ

アネート；25.49部。

【0067】〔実施例6〕下記の組成で調整されたポリオール混合物とポリイソシアネート混合物を44.6/55.4の比率で連続的に回転するスプレーヘッドに供給し、スプレーヘッド内で攪拌混合された後、ガラス基盤上に噴蒸させ、そして、120℃で40分加熱することで0.15mmの均一な膜厚のポリウレタンフィルムを得た。

【0068】（ポリオール混合物）水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール；11.61部、水酸基価541.4のポリカプロラクトントリオール；10.14部、ポリシロキサン系界面活性剤A；4.97部、水酸基価280.5のポリエチレングリコール；9.93部、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテルa；7.94部、エチルメチルケトン；19.11部。

【0069】（ポリイソシアネート混合物）イソホロンジイソシアネート；18.42部、水酸基価541.8のポリカプロラクトントリオール；8.66部、NCO基含量21.3%のヌレート変性ヘキサメチレンイソシアネート；27.63部、エチルメチルケトン；23.75部。

【0070】〔実施例7〕基材として厚み0.1mmのポリエチレンテレフタレートフィルムの代わりに離型剤処理を施したポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み0.05mm）を使用する以外は実施例1と同様な方法で、ポリウレタンフィルムを得た。この片面へアクリル系粘着剤を溶液状で塗工、乾燥したのち離型フィルムとして低密度ポリエチレンフィルム（厚み0.01mm）をラミネートした。得られたポリウレタンフィルムは離型フィルムを剥離後容易にガラス板に接着できた。

【0071】〔比較例1〕水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール；5.40部、水酸基価541.4のポリカプロラクトントリオール；49.04部、水酸基価280.6のポリエチレングリコール；20.78部、アニオン系界面活性剤（Gold Schmidt製Tegomer DS3117）；16.62部、ポリシロキサン系界面活性剤（日本ユニカー製シルウェットL-77）；6.24部、0.58部の伸張剤、0.38部の光安定剤、0.38部の酸化防止剤、および0.58部のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（伸張剤から紫外線吸収剤までは実施例1と同様のものを使用する）、を80℃で3時間加熱溶融下、攪拌混合し、均一なポリオール混合物を得た。

【0072】続いてジブチル錫ジラウレート；0.03部、NCO基含量21.3%のヌレート変性ヘキサメチレンイソシアネート；100.00部、を80℃で3時

間加熱下、攪拌混合し均一なイソシアネート混合物を得た。

【0073】ポリオール混合物とポリイソシアネート混合物を、100/112.37の重量比で連続的に吐出・攪拌混合しながらダイスを用い、連続的に供給される離型処理を施した平滑ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み0.1mm）の上に均一に膜厚0.3mmで塗工した。この液膜は連続重合オープン中で120℃にて20分加熱され重合を本質的に完結させた後、基材フィルムとともに巻取った。得られたロール状2層フィルムを繰り出しながら基材フィルムと製品フィルムを分離し、ポリウレタンフィルムを得た。

【0074】〔比較例2〕イソホロンジイソシアネート；18.44部、アニオン系界面活性剤（Gold Schmidt製Tegomer DS3117）；5.99部、ジブチル錫ジラウレート；0.03部、を80℃で3時間加熱攪拌し、均一なイソシアネート末端のプレポリマーを得た。

【0075】続いて、水酸基価196.4のポリカプロラクトントリオール；37.43部、0.58部の伸張剤、0.38部の光安定剤、0.38部の酸化防止剤、0.58部のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（伸張剤から紫外線吸収剤までは実施例1と同様のものを使用する）、を加え80℃で3.0時間加熱溶融下攪拌混合し、均一なイソシアネート基末端プレポリマーを得た。

【0076】こうして得られたイソシアネート基プレポリマーを、1.4-ブタンジオール；7.49部を入れた反応容器に攪拌しながらゆっくりと加えた。その後60℃で加熱攪拌し反応を完結した。こうして水酸基末端のプレポリマーを得た。

【0077】このプレポリマーとNCO基含量21.3%のヌレート変性ヘキサメチレンイソシアネート；34.5部、を連続的に吐出・攪拌混合しながらダイスを用い、連続的に供給される離型処理を施した平滑ポリエチレンテレフタレートフィルム製の基材（厚み0.1mm）の上に均一に膜厚0.3mmで塗工した。

【0078】この液膜は連続重合オープン中で120℃にて20分加熱され重合を本質的に完結させた後、基材フィルムとともに巻取った。得られたロール状2層フィルムを繰り出しながら基材フィルムとポリウレタンフィルムを分離した。

【0079】表1～表2に実施例と比較例で得たポリウレタンのフィルムの膜厚および物性の評価結果を示す。ガラス板そのもののについて同様の評価を行った結果も併せて示す。

【0080】

【表1】

実施例	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
膜厚 (mm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.15	0.15
光線透過率 (%)	90	90	89	90	90	91	91
自己修復性 (g)	150	130	110	160	100	100	150
テーパー摩耗 (%)	1.8	2.0	2.2	2.0	1.9	2.0	1.8
引張強度 (kg/cm ²)	180	200	230	220	190	120	180
引張伸度 (%)	140	130	150	160	170	150	140
防曇性 (%)	99.9	99.3	99.2	99.0	99.1	99.0	99.9
耐ブリードアウト性 (%)	0.3	0.2	0.2	0.8	0.2	0.2	0.3
耐汚染性 (%)	97.0	97.2	98.2	97.0	98.0	97.5	97.0

【0081】

*【表3】

【表2】

比較例など	例1	例2	ガラス板
膜厚 (mm)	0.3	0.3	2.0
光線透過率 (%)	90	91	95
自己修復性 (g)	95	100	5
テーパー摩耗 (%)	0.9	0.4	0.1
引張強度 (kg/cm ²)	120	480	—
引張伸度 (%)	280	180	—
防曇性 (%)	98.5	90.0	0
耐ブリードアウト性 (%)	15.0	6.0	0
耐汚染性 (%)	98.0	96.0	100

20

【0082】

*

A	東レダウコーニング・シリコン製OFS534
B	Gold Schmidt製 Tegopren 5878
C	Gold Schmidt製 Tegopren 5873

【0083】

※ ※【表4】

名称	商 品 名	r	t
a	日光ケミカルズ製 BL-25	11	25
b	日光ケミカルズ製 BL-9EX	11	9
c	日光ケミカルズ製 BB-10	20	10
d	日光ケミカルズ製 BC-40TX	17	40

【0084】

【表5】

型式	メーカー
精密空気供給装置	CAU-211タイプエスベック
可視光線透過率測定器	HA-Tスガ試験機
温度測定器	THT-A神栄測器
アナライジングレコーダ	横河HP
ポリ塩化ビニル製ボックス部	旭硝子(株)中央研究所

【0085】

傷効果を両立させることができる。

【発明の効果】防曇効果をはじめとし、基材の破損時の
飛散防止効果、および耐擦傷効果等を付与したい透明基
材に、本発明による透明なポリウレタン樹脂を施すこと
により、本質的に防曇効果と飛散防止効果、および耐擦

【図面の簡単な説明】

【図1】防曇性の評価に使用する、光透過率の時間経過
とともに推移する様子を示したグラフ。

【図1】

